

5

10

Teilchenverbund, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Beschreibung

15 Die vorliegende Erfindung betrifft auf ausgewählten Trägerteilchen aufgebrauchte ultrafeine Partikel, ein Verfahren zur Herstellung der Teilchenverbunde Materialien sowie deren Verwendung als Füllstoffe für Polymere oder als Katalysatoren für vernetzbare Polymere sowie als Stabilisatoren in Polymeren.

20

Beim Einsatz von ultrafeinen Partikeln in Polymeren, insbesondere in Elastomeren oder Thermoplasten, oder in Schmierfetten ist die optimale Verteilung der Partikel sehr wichtig, um deren Potential möglichst gut ausnutzen zu können. Durch den Eintrag von mechanischer Energie lässt sich
25 dieses Ziel nur in Ausnahmefällen realisieren.

Aus dem Bereich der heterogenen Katalyse sind Verfahren zur Herstellung ultrafeiner Partikel auf keramischen und kohlenstoff-basierten Trägern bekannt. Wie z.B. bei C. Prado-Burguete et al. in Journal of Catalysis 128 (1991)
30 397-404 beschrieben, können durch Imprägnierung von Rußen mit Hexachloroplatinsäure und anschließende Oxidation mit Sauerstoff und Reduktion mit Wasserstoff je nach gewählten Präparations- und Reaktionsbedingungen ultrafeine Platinpartikel mit 1-10 nm Durchmesser erhalten werden. Eine etwaige vorherige Aktivierung der Träger findet hier in
35 der Regel unter einer bestimmten Gasatmosphäre bei erhöhten Temperaturen statt.

5

In der US-A-6,146,454 wird ein Verfahren zur Herstellung gefällter Kieselsäuren beschrieben, die sich als Füllstoffe in Elastomeren einsetzen lassen. Die gefällten Kieselsäuren weisen einen Zinkgehalt von 1 bis 5 Gew. % auf, liegen in kugelförmiger Gestalt vor und sind durch eine Reihe weiterer physikalischer

10 Parameter gekennzeichnet. Als Trägermaterialien werden kugelförmige Kieselgele mit mittleren Durchmessern von mehr als 80 µm verwendet. In dem Patent finden sich keine näheren Angaben über den Ort, an dem das Zink sich in diesen Teilchen befindet.

15 Die EP-A-475,046 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von aus Zinkoxid und Kieselsäure bestehenden Granulaten, die durch Fällung von Zinkoxid und Kieselsäure erhalten werden. Die Granulate lassen sich gut in Kautschukmischungen dispergieren.

20 Aus der DE-A-25 44 218 ist ein Verfahren zur Herstellung von zinkoxidhaltigen Füllstoffen bekannt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Füllstoff für Polymere bereitzustellen, der bei

25 vergleichbaren Eigenschaften einen deutlich reduzierten Gehalt an aktivem Material, insbesondere einen reduzierten Schwermetallgehalt aufweist.

Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines Füllstoffes, mit dem das Alterungsverhalten von Polymeren, insbesondere von Elastomeren,

30 drastisch verbessert ist und mit dem ein mechanisches Wertebild erzielt werden kann, das auch mit deutlich erhöhtem Füllgrad klassischer Additive nicht erreicht wird.

Noch eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines geträgerten

35 Katalysators für chemische Reaktionen, dessen Aktivität mit bekannten geträgerten Katalysatoren deutlich erhöht ist.

5

Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung von Verfahren zur Herstellung dieser geträgerten Katalysatoren, die einfach durchzuführen sind und reproduzierbare Ergebnisse liefern.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Teilchenverbund aufgebaut aus Trägerteilchen eines mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm , die mit einer Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche umhüllt sind, auf der Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm aufgebracht sind.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten Teilchenverbunde umfassend die Maßnahmen:

- i) Erzeugen einer Schicht einer silizium-, aluminium-, erdalkali-, und/oder alkali-aufweisenden Vorläufersubstanz enthaltend
20 mindestens einen organischen Rest auf Trägerteilchen eines mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm ,
- ii) thermische Zersetzung der Vorläufersubstanz auf den beschichteten Trägerteilchen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche, und
- 25 iii) Aufbringen von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm oder von Vorläufern dieser Teilchen auf die Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen, wobei
- iv) im Falle des Aufbringens von Vorläufern von Teilchen aus aktivem Material auf die Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen die
30 aktiven Teilchen durch thermische Behandlung des Teilchenverbundes erzeugt werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten Teilchenverbunde umfassend die Maßnahmen:

35

- i) Erzeugen einer Schicht einer silizium-, aluminium-, erdalkali- und/oder alkali-aufweisenden Vorläufersubstanz enthaltend

- 5 mindestens einen organischen Rest auf Trägerteilchen eines
 mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm ,
- v) Aufbringen von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren
 Durchmesser von weniger als 1 μm oder von Vorläufern dieser
 Teilchen auf die mit Vorläufersubstanz beschichteten Oberfläche der
10 Trägerteilchen, und
- vi) thermische Zersetzung der Vorläufersubstanz auf den beschichteten
 Trägerteilchen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden
 Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche, und
 gegebenenfalls zur Erzeugung von Teilchen aus aktivem Material mit
15 einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm aus den
 Vorläufern dieser Teilchen.

 Als Trägerteilchen für die erfindungsgemäßen Teilchenverbunden können
 beliebige Materialien eingesetzt werden. Diese können beliebige Gestalt
20 aufweisen, beispielsweise rund, ellipsoid, irregulär oder in Form von Fasern. Es
 handelt sich allerdings um feinteilige Teilchen mit einem mittleren Durchmesser
 von weniger als 5 μm , vorzugsweise von 0,1 bis 1 μm (bestimmt mittels
 Elektronenmikroskopie). Im Falle des Einsatzes von Fasern reicht es aus, wenn
 diese in nur einer Dimension einen mittleren Durchmesser (Median) von
25 weniger als 5 μm aufweisen.

 Die Trägerteilchen können mittels chemischer oder physikalischer Methoden
 aktiviert worden sein, beispielsweise durch thermische, chemische oder
 mechanische Behandlungsweisen, wie Temperung im Ofen, Behandlung mit
30 Säuren oder in der Kugelmühle.

 Typische Materialien, aus denen die Trägerteilchen bestehen sind Kohlenstoffe
 oder Kohlenstoffverbindungen, beispielsweise Ruß, Graphit oder chemisch
 modifizierter Graphit; sowie oxidische Materialien, wie Siliziumoxid oder
35 Metalloxide, z.B. Aluminiumoxid; oder andere thermisch und mechanisch
 beständige keramische Materialien, wie z.B. Siliziumnitrid, Siliziumcarbid oder

5 Bornitrid; oder Metallcarbonate, wie Calciumcarbonat, oder Metallsulfide oder -sulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat oder Eisensulfid. Auch feinteilige keramische Massen oder organische polymere Materialien können als Trägerteilchen eingesetzt werden. Letztere sind so auszuwählen, dass sie die Temperaturbehandlungen bei der Herstellungen der Teilchenverbunde ohne
10 wesentlichen Abbau oder Zersetzung überstehen.

Als Vorläufersubstanzen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche können beliebige silizium-, aluminium-, erdalkali- oder alkali-aufweisende Verbindungen
15 eingesetzt werden, die mindestens einen organischen Rest, vorzugsweise einen Alkylrest, der teilweise oder vollständig halogeniert sein kann, enthalten.

Beispiele für Vorläufersubstanzen sind Silane oder Silizium-Halogenverbindungen, die mindestens einen organischen Rest enthalten, wie
20 aliphatische Reste, einschließlich der ethylenisch ungesättigten aliphatischen Reste, aromatische Reste und/oder Carboxylreste, oder aluminium-organische Verbindungen, wie Trialkylaluminium, Dialkylaluminiumhalogenide oder Alkylaluminiumdihalogenide; oder erdalkali-organische Verbindungen, wie Dialkylcalcium oder Alkylcalciumchlorid; oder alkali-organische Verbindungen,
25 wie Alkyl lithium, Alkyl natrium oder Alkyl kalium, organische Sandwichverbindungen (Metallocene) oder Metallcarbonyle.

Aus den Vorläufersubstanzen wird durch gezielte thermische Alterung eine Schicht aus oxidischen Materialien erzeugt, die sich durch eine starke
30 Zerklüftung der Oberfläche auszeichnet. Dies führt zusätzlich zu einer gegebenenfalls bereits bestehenden unregelmäßigen Oberfläche der Trägerteilchen zu einer Vergrößerung der Oberfläche der Teilchen. Dieses äußert sich in einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche nach der thermischen Behandlung der mit Vorläufersubstanz beschichteten Trägerteilchen.

5 In der Regel vergrößert sich die spezifische Oberfläche (ermittelt nach der B.E.T. Methode) durch die thermische Behandlung um mindestens 10 %, vorzugsweise um mindestens 25 %. Ohne an theoretische Überlegungen gebunden zu sein wird angenommen, dass durch die Zersetzung der organischen Reste der Vorläufersubstanz(en) in der äußeren Schicht Poren
10 und/oder Senken entstehen, an bzw. in denen die ultrafeinen Teilchen aus aktivem Material sich ansammeln. Infolge der Anordnung dieser Teilchen auf der Oberfläche ist es möglich, deren Gehalt abzusenken und immer noch die gewünschten Effekte, beispielsweise katalytische oder stabilisierende Eigenschaften zu erhalten.

15

Unter „irregulärer Oberfläche“ wird im Rahmen dieser Beschreibung eine Oberfläche verstanden, die von der Gestalt einer idealen Kugeloberfläche oder der idealen Oberfläche einer sonstigen rotationssymmetrischen Form abweicht. Ohne an theoretische Überlegungen gebunden zu sein kann man dieses
20 anhand des folgenden Modells verdeutlichen. Erzeugt man auf einer regulären Kugeloberfläche lauter kleine Halbkugeln mit einem Radius, der deutlich kleiner ist, als der Radius der großen Kugel, so dass eine einem Golfball ähnliche Oberfläche entsteht, so kann man die Oberfläche bei konstantem Radius der Kugel theoretisch auf das mindest 1,8-fache erhöhen.

25

Die erfindungsgemäß erzeugten Oberflächen sind stark zerklüftet, d.h. sie weisen Poren und/oder Senken auf, welche durch die Schwindung der thermisch labilen Vorläufersubstanz (Kalzinierung) entstehen.

30 Als Teilchen aus aktivem Material, die auf der Oberfläche der erfindungsgemäßen Teilchenverbunde adsorbiert oder anderweitig fixiert sind, können Teilchen aus beliebigen Materialien eingesetzt werden. Diese können beliebige Gestalt aufweisen, beispielsweise rund, ellipsoid oder irregulär. Es handelt sich allerdings um feinteilige Teilchen mit einem mittleren Durchmesser
35 von weniger als 1 μm , bestimmt mit Hilfe von Elektronenmikroskopie und der B.E.T. Methode, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 μm . Die Teilchen aus aktivem

5 Material in den erfindungsgemäßen Verbundteilchen sind deutlich kleiner als die jeweiligen Trägerteilchen. Typischerweise beträgt das Verhältnis der mittleren Durchmesser von Teilchen aus aktivem Material zum mittleren Durchmesser des Trägerteilchens weniger als 1 : 10, vorzugsweise 1: 10 bis 1 : 1000.

10

Es wird angenommen, dass die Teilchen aus aktivem Material in den Poren oder Senken der zerklüfteten Oberfläche eingelagert sind, so dass sie aus der Umgebung des Teilchenverbundes frei zugänglich sind.

15 Als aktive Materialien sind sämtliche Stoffe einsetzbar, mit denen eine gewünschte Eigenschaft eines Substrates beeinflusst werden kann.

Typischerweise handelt es sich bei dem aktiven Material um ein Metall, einschließlich der Metalllegierungen, um einen Halbleiter und/oder um
20 Verbindungen dieser Materialien, insbesondere um Chalkogenide, Nitride oder Carbide von Metallen.

Bevorzugt werden Metalle oder Halbleiter, insbesondere Magnesium, Kalzium, Barium, Titan, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Gold, Platin, Zirkonium,
25 Yttrium, Aluminium, Silizium und Zinn.

Ebenfalls bevorzugt werden Metalloxide, insbesondere Zinkoxid.

Besonders bevorzugt werden Teilchenverbunde, bei denen das Trägerteilchen
30 einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 μm (D_{50}) aufweist und bei denen die Teilchen aus aktivem Material einen mittleren Durchmesser von 1 bis 1.000 nm (D_{50}) aufweisen, mit der Massgabe, dass das Verhältnis des mittleren Durchmessers der Trägerteilchen zum mittleren Durchmesser der Teilchen aus aktivem Material unterhalb von 1 : 0,5, vorzugsweise zwischen 1 : 0,01 bis 1 :
35 0,1, beträgt.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Teilchenverbunde kann nach den oben beschriebenen Verfahren erfolgen.

Erfindungsgemäß wird das Trägermaterial mit einer geeigneten thermolabilen Substanz beschichtet. Sodann wird die Schicht aus der thermolabilen Substanz
10 thermisch behandelt, so dass durch Zersetzung dieser thermolabilen Substanz unter Erhalt der Schicht eine Vergrößerung der Oberfläche des beschichteten Trägers erfolgt und sodann werden die ultrafeinen Partikel aus aktivem Material auf die vergrößerte Oberfläche aufgebracht.

- 15 Anstelle dieser Vorgehensweise kann das Trägermaterial mit einer geeigneten thermolabilen Substanz beschichtet werden und danach werden ultrafeine Partikel oder geeignete Vorläufersubstanzen für ultrafeine Partikel in geeigneter Weise auf die Oberfläche der Beschichtung aufgebracht. Es schließt sich eine thermische Behandlung an, um die thermolabile Substanz unter Erhalt der
20 Schicht zur Vergrößerung der Oberfläche zu zersetzen und um aus den adsorbierten Vorläufersubstanzen die aktive Phase zu erzeugen.

Als Trägermaterialien können die oben beschriebenen Materialien ausgewählt werden. Diese Trägermaterialien müssen in feiner Verteilung vorliegen; d.h. die
25 mittlere Teilchengröße (ermittelt gemäß Raster-Elektronenmikroskopie („REM“)) muss weniger als 5 µm betragen.

Als thermolabile Substanzen können die oben beschriebenen Materialien ausgewählt werden. Trägermaterialien und thermolabile Substanzen sind im
30 Einzelfall so zu wählen, dass die Dimensionen des Trägermaterials bei der erforderlichen Temperatur der thermischen Behandlung sich nicht oder weniger als 5 % verändern.

Die thermolabilen Substanzen werden mittels an sich bekannter Verfahren auf
35 die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht. Beispiele dafür sind das Imprägnieren der Oberfläche des Trägermaterials mit der thermolabilen

5 Substanz oder einem Gemisch thermolabiler Substanzen oder das direkte
Aufbringen von thermolabilen Substanzen auf dem Trägermaterial durch
einfaches Mischen beider Komponenten. Über die Konzentration in der
Imprägnierlösung oder Imprägniersuspension bzw. -emulsion kann die Dicke
der entstehenden Schicht in bekannter Weise eingestellt werden. Typische
10 Schichtdicken der Schicht aus thermolabiler Substanz auf dem Trägermaterial
liegen im Bereich von 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 2 bis 100 nm.

Die Bildung der Schicht kann durch Gleichgewichtsadsorption erfolgen. Dabei
werden die Trägermaterialien in einer Lösung, Suspension oder Emulsion von
15 thermolabilen Substanzen suspendiert und die Beladung der Trägermaterialien
wird über die angebotene Konzentration gesteuert, deren Optimum
beispielsweise aus einer Adsorptionsisotherme ermittelt wird.

Eine weitere Schichtbildungsmethode ist die sogenannte "Incipient Wettness"
20 Methode. Hier wird aus dem Trägermaterial zusammen mit der Lösung,
Suspension oder Emulsion der Vorläufersubstanz der aktiven Phase und der
thermolabilen Substanz eine pastöse Masse hergestellt. Die Beladung lässt
sich über die Menge der in der Lösung, Suspension oder Emulsion enthaltenen
thermolabilen Substanz steuern und kann durch mehrfache Wiederholung
25 gegebenenfalls erhöht werden.

Das beschichtete Trägermaterial wird anschließend an Luft getrocknet.
Typische Trocknungszeiten betragen mindestens sechs, vorzugsweise
mindestens zwölf Stunden. Die Trocknungstemperatur wird je nach thermischer
30 Beständigkeit der adsorbierten Substanz zwischen 50 und 150°C gewählt.

Die thermolabile Substanz kann auf der Oberfläche des Trägermaterials
adsorbiert sein oder auch kovalent mit der Oberfläche verbunden sein,
beispielsweise durch Einsatz von Alkylsiliziumhalogenverbindungen.

- 5 Die Aufbringung der thermolabilen Substanz kann vorteilhafterweise durch Imprägnieren des Trägermaterials mit einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder vorzugsweise in Wasser erfolgen.

Die thermische Behandlung erfolgt üblicherweise an Luft oder unter einer künstlichen sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Die Behandlungsdauer ist
10 ausreichend lang zu wählen, um aus den adsorbierten thermolabilen Substanzen die vergrößerte Oberfläche Phase zu erzeugen. Typische Behandlungsdauern betragen mehr als sechs, vorzugsweise mehr als zwölf Stunden, insbesondere zwölf bis vierundzwanzig Stunden. Die Auswahl der
15 Temperaturen richtet sich nach der Art des thermolabilen Materials und der eingesetzten Atmosphäre. Die Temperatur ist so zu wählen, dass durch die Behandlung eine zumindest teilweise Zersetzung der thermolabilen Substanz erfolgt. In der Regel werden dabei die organischen Reste zersetzt und es bilden sich Hohlräume und Zerklüftungen der Oberfläche der Schicht aus
20 thermolabilem Material aus. Gleichzeitig erfolgt eine Oxidation des Materials dieser Schicht. Die Schicht ändert sich somit bleibt aber als Schicht erhalten. Typische Behandlungstemperaturen bewegen sich im Bereich von 150 bis 500°C.

- 25 Der Fortschritt der Vergrößerung der Oberfläche lässt sich durch Bestimmen der spezifischen Oberfläche des beschichteten Trägermaterials durch an sich bekannte Verfahren verfolgen. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist die Bestimmung nach B.E.T. (Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. 60, 309, Feb. 1938).

- 30 Überraschenderweise erfolgt durch die thermische Behandlung keine Verringerung der Oberfläche sondern eine Vergrößerung. Es wird angenommen, dass der durch die thermische Behandlung hervorgerufene Effekt der Vergleichmäßigung der Teilchenoberfläche durch die teilweise Zersetzung der thermolabilen Substanz überkompensiert wird.

5 Nach der thermischen Behandlung der Schicht aus thermolabiler Substanz
oder alternativ nach dem Aufbringen dieser Schicht auf das Trägermaterial und
vor der thermischen Behandlung der Schicht aus thermolabilem Material wird
das beschichtete Trägermaterial mit ultrafeinen Partikeln und/oder
Vorläufersubstanzen für ultrafeine Partikel behandelt. Diese setzen sich auf der
10 Oberfläche der Schicht aus thermolabiler Substanz oder aus der bereits
thermisch behandelten Schicht fest.

Als aktive Materialien können die oben beschriebenen Substanzen oder deren
Vorläufer ausgewählt werden. Trägermaterialien, thermolabile Substanzen und
15 aktive Materialien bzw. deren Vorläufer sind im Einzelfall so zu wählen, dass
die Dimensionen des Trägermaterials und des aktiven Materials bei der
erforderlichen Temperatur der thermischen Behandlung sich nicht oder weniger
als 5 % verändern und dass die thermolabile Substanz und der Vorläufer des
aktiven Materials sich bei der Temperatur der thermischen Behandlung
20 verändern. Dabei kann die aktive Phase entweder gleichzeitig mit der
Zersetzung der thermolabilen Substanz oder nach deren Zersetzung erzeugt
werden.

Die Aufbringung der aktiven Materialien bzw. deren Vorläufer auf die
25 Oberfläche des beschichteten Trägermaterials kann ebenfalls durch an sich
bekannte Verfahren erfolgen. Beispiele dafür sind die bereits bei der
Beschreibung des Aufbringens der thermolabilen Substanz auf die Oberfläche
des Trägermaterials beschriebenen Verfahren, also direktes Aufbringen oder
Imprägnieren.

30

Auch hier kann das Imprägnieren durch Aufbringen aus Lösung, Suspension
oder Emulsion erfolgen oder durch die „Incipient Wettness“ Methode.

Beispiele für Imprägnierungslösungen enthaltend Vorläufer von Teilchen aus
35 aktiven Materialien sind 0,1-molare bis gesättigte Metallsalzlösungen,
beispielsweise Zink-, Magnesium-, Titan-, Calcium-, Eisen- und/oder

5 Bariumsalzlösungen, wobei als Salze vorzugsweise Hydroxide, Carbonate, Carbonsäuresalze, Chloride, Sulfate, Acetylacetonate und/oder Nitrate zum Einsatz kommen. Der pH-Wert der Imprägnierlösung wird dabei so an das jeweils eingesetzte beschichtete Trägerteilchen angepasst, dass die Adsorption der Vorläufersubstanz auf dem beschichteten Trägerteilchen optimiert wird.

10

Über die Konzentration in der Imprägnierlösung oder Imprägniersuspension bzw. -emulsion kann die Menge an aufgebrachtem Material eingestellt werden. In diesem Fall wird üblicherweise weniger Material aufgebracht als im Falle der thermolabilen Substanz. Die Ausbildung einer Schicht von aktivem Material ist
15 nicht erforderlich, da sich die ultrafeinen Partikel aus aktivem Material in den Unregelmäßigkeiten der Oberfläche des beschichteten Trägermaterials ablagern sollen.

Die Menge an aktivem Material wird typischerweise so gewählt, dass sich
20 Teilchenverbunde mit einer Beladung von 1 bis 50 Gew. % an aktivem Material ergeben.

Das aktive Material kann bereits in der gewünschten Teilchenform und -verteilung auf die Oberfläche der Schicht aus thermolabilem Material oder auf
25 die bereits thermisch behandelte Oberfläche des beschichteten Trägermaterials aufgebracht werden oder die ultrafeinen Teilchen aus aktivem Material können auf dieser Oberfläche durch thermische Behandlung erzeugt werden.

Dabei sind Behandlungsdauern, Zusammensetzung der
30 Behandlungsatmosphäre und Behandlungstemperaturen so zu wählen, dass sich aus dem entsprechenden Vorläufer das gewünschte aktive Material ergibt. Die adsorbierten Moleküle beginnen bei hinreichend hohen Temperaturen auf der Oberfläche mobil zu werden und zu agglomerieren. Auf diese Weise entstehen immer größer werdende Cluster, die schließlich in ultrafeinen
35 Partikeln münden.

5 Das mit aktivem Material und/oder mit dessen Vorläufer behandelte beschichtete Trägermaterial wird anschließend an Luft getrocknet. Typische Trocknungszeiten betragen mindestens sechs, vorzugsweise mindestens zwölf Stunden. Die Trocknungstemperatur wird je nach thermischer Beständigkeit der adsorbierten Substanzen zwischen 50 und 150°C gewählt.

10

Die ultrafeinen Partikel aus aktivem Material sind üblicherweise auf der Oberfläche des beschichteten Trägermaterials adsorbiert und zwar je nach Natur und pH des Trägers sowie der ultrafeinen Partikel über van der Waals-Wechselwirkung (Physisorption), über ionische Wechselwirkung (Coulomb-Wechselwirkung), vorzugsweise über kovalente Bindungen (Chemisorption).

15

Die Vorläufersubstanzen für ultrafeine Partikel aus aktivem Material sind üblicherweise ebenfalls auf der Oberfläche des beschichteten Trägermaterials adsorbiert. Durch thermische Behandlung entstehen aus diesen Vorläufern die gewünschten ultrafeinen Partikel aus aktivem Material. Es wird angenommen, dass sich dabei Cluster aus aktivem Material bilden, wie dies bereits weiter oben beschrieben wurde. Die Belegung der Oberfläche des beschichteten Trägermaterials mit aktivem Material lässt sich durch den Grad der Beladung mit aktiver Phase steuern.

25

Die thermische Behandlung erfolgt wie bei der Zersetzung der thermolabilen Substanz bereits beschrieben üblicherweise an Luft oder unter einer künstlichen sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Die Behandlungsdauer ist ausreichend lang zu wählen, um aus den adsorbierten Vorläufern aktiver Substanzen ultrafeiner Partikel aus dem gewünschten Material zu erzeugen.

30

Wenn es sich bei der adsorbierten Substanz um einen Vorläufer handelt, der noch in die aktive Phase umgewandelt werden muss, wird das Material bei der Zersetzungstemperatur des Vorläufers gegebenenfalls unter einer entsprechenden Gasatmosphäre, thermisch behandelt. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen wird vom Fachmann anhand von Routineüberlegungen

35

- 5 durchgeführt, wobei Ergebnisse aus der thermischen Analyse, vorzugsweise Kalorimetrie und Thermogravimetrie, herangezogen werden.

Typische Behandlungsdauern betragen mehr als sechs, vorzugsweise mehr als zwölf Stunden, insbesondere zwölf bis vierundzwanzig Stunden. Die Auswahl
10 der Temperaturen richtet sich nach der Art der Vorläufersubstanz und der eingesetzten Atmosphäre. Die Temperatur ist so zu wählen, dass durch die Behandlung eine Ausbildung von ultrafeinen Partikeln aus aktiver Substanz erfolgt. Die thermische Behandlung kann zusammen mit dem Schritt der zumindest teilweise Zersetzung der thermolabilen Substanz erfolgen oder auch
15 getrennt, d.h. nach der Zersetzung der thermolabilen Substanz. Typische Behandlungstemperaturen bewegen sich im Bereich von 200 bis 500°C.

Der Größenbereich der aus Vorläufersubstanzen erzeugten Partikel aus aktivem Material lässt sich über die auf der Oberfläche der beschichteten
20 Trägerteilchen aufgebrachte Menge an Vorläufersubstanz steuern. Weitere Verfahrensparameter sind die im Einzelfall gewählte Temperatur sowie gegebenenfalls die Zusammensetzung der bei der Behandlung vorhandenen Atmosphäre, z.B. deren Sauerstoffkonzentration und/oder deren Gehalt an Wasserdampf.

25

Durch die erfindungsgemäßen Verfahren werden Partikel im Größenbereich von 1 nm bis zu 1 µm aufgebracht bzw. auf der Oberfläche erzeugt. Die Partikel sind an der Oberfläche adsorbiert und durch die Unregelmäßigkeiten der Oberfläche fest mit dem darunter liegenden Träger verankert. Durch diese feste
30 Fixierung können die Teilchen aus aktivem Material nicht agglomerieren, so dass ihre Oberfläche fast zu 100 % zugänglich ist. Dadurch lässt sich der nicht zugängliche Volumenanteil, der sich bei herkömmlichen geträgerten Materialien im Inneren der Partikel befindet, im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung auf ein Minimum reduzieren.

35

5 Solchermaßen erzeugte Materialien mit einer typischen Beladung von 1 bis 50 Gew. % der aktiven Phase können aufgrund ihrer außerordentlich feinen Verteilung der aktiven Phase herab bis zu Durchmessern von 1 nm den Gehalt bzw. Verbrauch an aktivem Material außerordentlich reduzieren.

10 Derartige geträgerten Teilchen können als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Hier ist aufgrund der erhöhten Oberfläche der aktiven Phase eine erhöhte Katalysator-aktivität zu erwarten, welche sich in Vergleich mit Katalysatoren herkömmlicher Struktur in einem – bezogen auf eine feste Katalysatormenge - gesteigerten Umsatz bemerkbar macht.

15

Ferner lässt sich der Schwermetallgehalt in Polymeren, insbesondere in Elastomeren, um bis zum Faktor zehn reduzieren, das Alterungsverhalten auch unter Temperatureinfluss lässt sich drastisch verbessern und es lässt sich ein mechanisches Wertebild erzielen, das auch mit deutlich erhöhtem Füllgrad klassischer Additive nicht erreicht wird und ohne eine entsprechende Aktivierung des Trägers mit einer thermolabilen Substanz nicht möglich ist.

Der Einsatz ultrafeiner funktionaler Füllstoffe in Polymeren ist primär wünschenswert aus Sicht des Umweltschutzes aber auch im Sinne der Materialersparnis und damit einer nachhaltigen Entwicklung sowie im Sinne homogenerer Materialien. Weiterhin lassen sich mit ultrafeinen Additiven Effekte erzielen, die mit klassischen Additiven nicht zugänglich sind, weil man dort für die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration in eine Sättigung hineinläuft, was für ultrafeine Additive nicht zutrifft.

30

Außerdem ist die Größenabhängigkeit bestimmter Effekte nicht nur quantitativer sondern auch qualitativer Natur, ein Effekt, der aus der heterogenen Katalyse mit dem Begriff "Struktursensitivität" bekannt ist. So können ultrafeine Additive in polymeren Matrices ihr volles Potential meistens nicht entfalten, weil sie bereits als Agglomerate vorliegen oder beim Mischungsprozess agglomerieren. Die Lösungsansatz zur Umgehung dieser

35

- 5 Problematik besteht darin, das Prinzip der Herstellung heterogener Katalysatoren auf Füllstoffe für Polymere zu übertragen. Die ultrafeinen Partikel werden nicht im Mischungsprozess appliziert, sondern auf größere, ohnehin im Polymer enthaltenen Füllstoffe aufgebracht.
- 10 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Teilchenverbunde als Füllstoffe für Polymere oder als Katalysatoren, insbesondere für vernetzbare Polymere sowie als Stabilisatoren in Polymeren.

In den Figuren 1 und 2 wird die Erfindung näher erläutert. Eine Begrenzung ist
15 dadurch nicht beabsichtigt.

Figur 1 zeigt das Prinzip der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu
vorbekannten Lösungen.

- 20 Figur 2 zeigt ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Teilchenverbunde.

In Figur 1 ist auf der linken Seite der klassische Ansatz gezeigt, während auf
der rechten Seite der erfindungsgemäße Ansatz dargestellt ist.

25

Aus der linken Seite von Figur 1 wird ersichtlich, dass die im klassischen
Ansatz eingesetzten Teilchen, wie Füllstoffteilchen (1) und Teilchen aus aktiver
Phase (2) ein nicht unbeträchtliches chemisch unwirksames Totvolumen
besitzen. Dieses kann durch Fixierung von ultrafeinen Teilchen aus aktivem
30 Material (4) auf einem Trägerteilchen (3) wesentlich reduziert werden.
Solchermaßen hergestellte Füllstoffe führen in Polymeren bereits zu sehr guten
mechanischen Werten, auch nach einer Hitzealterung gemäß DIN 53 508. Die
thermische Behandlung reduziert jedoch zwangsläufig die spezifische
Oberfläche des Trägers.

35

5 Um dies zu verhindern und über eine erhöhte spezifische Oberfläche des Füllstoffs eine außergewöhnliche Stabilität von Polymeren gegenüber der Hitzealterung zu erzielen, muss das Trägermaterial nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer thermolabilen Substanz versehen werden (auf der rechten Seite von Fig. 1 nicht dargestellt). Bei der thermischen
10 Behandlung entsteht dann eine zerklüftete bzw. fraktale Oberfläche, d.h. die spezifische Oberfläche und damit die Aktivität des Füllstoffs wird nochmals erhöht. So kann eine Beständigkeit in der Hitzealterung erreicht werden, die sich nochmals signifikant von der eines geträgerten, aber nicht oberflächenmodifizierten Systems unterscheidet.

15

In Figur 2 ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens skizziert. Ein Trägerteilchen (3) wird mit einer thermolabilen Vorläufersubstanz kombiniert. Auf der Oberfläche des Trägerteilchens (3) bildet sich eine Schicht (5) aus der thermolabilen Vorläufersubstanz aus. Durch thermische
20 Behandlung des beschichteten Trägerteilchens entsteht eine oberflächlich stark zerklüftete Schicht (6) durch zumindest teilweise Zersetzung der Vorläufersubstanz. Diese wird mit ultrafeinen Teilchen aus aktivem Material (3) imprägniert und es entsteht dadurch der erfindungsgemäße Teilchenverbund.

25 Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1 und Referenzbeispiel

Zunächst wurde eine Kieselsäure mit einem hydrolysierten Trimethoxysilan
30 imprägniert und dieses damit kovalent an die Oberfläche der Kieselsäure gebunden. Dann wurde eine 0,9-molare Zinkacetat-Lösung mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt und nach dem „incipient-wetness“ Verfahren auf die imprägnierte Kieselsäure aufgebracht, so dass sich rechnerisch eine ZnO Beladung von 28 % ergab („erfindungsgemäße Probe“). Die so erhaltene Paste
35 wurde für mindestens 8 Stunden bei 100 °C getrocknet, anschließend an Luft bei 200°C für 12 Stunden und bei 250°C für 2 Stunden kalziniert.

5

Parallel dazu wurde dieselbe Kieselsäure ohne vorher ein thermolabiles Silan aufzubringen, analog mit Zinkacetat imprägniert und thermisch behandelt (Referenzprobe)

10

Aus der erfindungsgemäßen Probe wurde ein Teilchenverbund aus Kieselsäure-Trägermaterial mit stark zerklüfteter Oberfläche erhalten, auf der Zinkoxid-Teilchen abgelagert waren. Die Kieselsäureteilchen waren etwa 1 µm groß und die Zinkoxid-Teilchen wiesen Durchmesser von etwa 50 nm auf.

15

Bei der erfindungsgemäßen Probe betrug die spezifische Oberfläche 120 m²/g, bei der Referenzprobe 105 m²/g, d.h. die erfindungsgemäße Probe wies eine um fast 15 % höhere spezifische Oberfläche auf und dies bei einer wesentlichen gleicher Partikelgröße. Dies ließ sich auch in elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen; die erfindungsgemäße Probe

20

besaß eine rauere Oberfläche.

Anwendungsbeispiel 1

25

In einer Naturkautschuk-Elastomermischung, die 10 Teile herkömmliches ZnO enthielt, wurden 5 Teile dieses ZnO herausgenommen und dafür einmal 5 Teile der erfindungsgemäßen Probe nach Beispiel 1 sowie einmal 5 Teile der Referenzprobe hinzugegeben und der Elastomer-Compound im Innenmischer hergestellt, so dass sich der Netto ZnO-Gehalt von 10 auf 7,5 Teile, also um 25 % reduzierte.

30

Mit dem gleichen Material ließen mit auf ¼ bis 1/10 reduzierten Nettogehalten an ZnO die im wesentlichen gleichen mechanischen Werte, wie Härte, Rückprall, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Druckverformungsrest, realisieren.

5

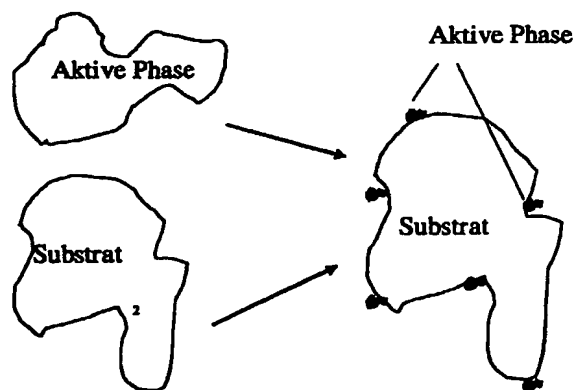
Patentansprüche

1. Teilchenverbund aufgebaut aus Trägerteilchen eines mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm , die mit einer Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche umhüllt sind, auf der Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm aufgebracht sind.
10
2. Teilchenverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trägerteilchen um Kohlenstoff, vorzugsweise um Thermalruße oder Flammruße, oder um oxidische Träger, vorzugsweise um gefällte und/oder pyrogene Kieselsäuren, handelt.
15
3. Teilchenverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus oxidischem Material Silizium-, Aluminium-, Erdalkali-, Alkalioxide oder Kombinationen davon enthält, die durch thermische Zersetzung von silizium-, aluminium-, erdalkali-, alkali-aufweisenden Vorläufern enthaltend mindestens einen organischen Rest abgeleitet sind.
20
4. Teilchenverbund nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorläufer enthaltend mindestens einen organischen Rest eine siliziumorganische Verbindung, insbesondere ein Alkylsilan, ein Fluoralkylsilan und/oder ein Alkylsiliziumchlorid ist.
25
5. Teilchenverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem aktiven Material um ein Metall, eine Metallegierung, einen Halbleiter und/oder deren Verbindungen, insbesondere um Chalkogenide, Nitride oder Carbide von Metallen handelt.
30
6. Teilchenverbund nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle oder Halbleiter ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus
35

- 5 Magnesium, Kalzium, Barium, Titan, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Silber,
Gold, Platin, Zirkonium, Yttrium, Aluminium, Silizium und Zinn.
7. Teilchenverbund nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich
bei dem Chalkogenid um ein Oxid handelt, vorzugsweise um Zinkoxid.
- 10 8. Teilchenverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
Trägerteilchen einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 μm (D_{50})
aufweist und dass die Teilchen aus aktivem Material einen mittleren
Durchmesser von 1 bis 1.000 nm (D_{50}) aufweisen und dass das Verhältnis
15 des mittleren Durchmessers der Trägerteilchen zum mittleren
Durchmesser der Teilchen aus aktivem Material unterhalb von 1 : 0,5,
vorzugsweise zwischen 1 : 0,01 bis 1 : 0,1, beträgt.
9. Verfahren zur Herstellung von Teilchenverbunden nach Anspruch 1
20 umfassend die Maßnahmen:
- i) Erzeugen einer Schicht einer silizium-, aluminium-, erdalkali-,
und/oder alkali-aufweisenden Vorläufersubstanz enthaltend
mindestens einen organischen Rest auf Trägerteilchen eines
mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm ,
 - 25 ii) thermische Zersetzung der Vorläufersubstanz auf den beschichteten
Trägerteilchen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden
Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche, und
 - iii) Aufbringen von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren
Durchmesser von weniger als 1 μm oder von Vorläufern dieser
30 Teilchen auf die Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen, wobei
 - iv) im Falle des Aufbringens von Vorläufern von Teilchen aus aktivem
Material auf die Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen die
aktiven Teilchen durch thermische Behandlung des
Teilchenverbundes erzeugt werden.
- 35

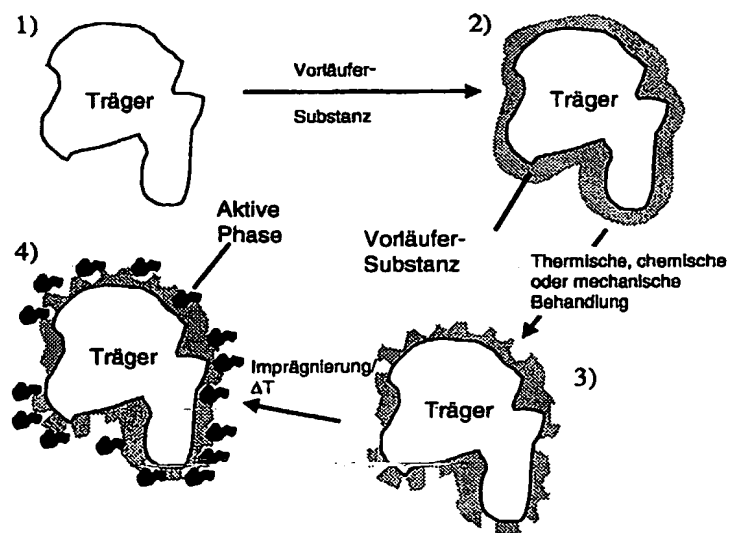
- 5 10. Verfahren zur Herstellung von Teilchenverbunden nach Anspruch 1 umfassend die Maßnahmen:
- 10 i) Erzeugen einer Schicht einer silizium-, aluminium-, erdalkali- und/oder alkali-aufweisenden Vorläufersubstanz enthaltend mindestens einen organischen Rest auf Trägerteilchen eines mittleren Durchmessers von weniger als 5 µm,
- v) Aufbringen von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 µm oder von Vorläufern dieser Teilchen auf die mit Vorläufersubstanz beschichteten Oberfläche der Trägerteilchen, und
- 15 vi) thermische Zersetzung der Vorläufersubstanz auf den beschichteten Trägerteilchen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche, und gegebenenfalls zur Erzeugung von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 µm aus den
- 20 Vorläufern dieser Teilchen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägnieren in Schritt i) durch Kontakt der Trägerteilchen mit einer Lösung oder Dispersion enthaltend die Vorläufersubstanz erfolgt.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägnieren in Schritt i) durch Anteigen der Trägerteilchen mit einer die Vorläufersubstanz enthaltenden Lösung oder Dispersion erfolgt.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturen und die Behandlungsdauer bei der thermische Zersetzung in Schritt ii) oder vi) so gewählt werden, dass die durch die B.E.T Methode ermittelte Oberfläche des umhüllten Trägerteilchens mindestens nach der thermischen Behandlung um mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 25 %, zugenommen hat.
- 35

- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet,
dass das Aufbringen der aktiven Teilchen oder deren Vorläufer auf die
Oberfläche in Schritt iii) oder in Schritt v) durch Kontakt der beschichteten
Trägerteilchen mit einer Lösung oder Dispersion enthaltend die aktiven
Teilchen oder deren Vorläufersubstanz erfolgt.
- 10 15. Verwendung des Teilchenverbunds nach Anspruch 1 als Füllstoff und/oder
als Stabilisator in Polymeren.
- 15 16. Verwendung des Teilchenverbunds nach Anspruch 1 als Katalysator für
chemische Reaktionen.
17. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das
Polymere ein Elastomer ist und dass das aktive Material Zinkoxid ist.



5

Fig. 1



10 Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP2004/010792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B31/12 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 184 779 A (MEIER KARL ET AL) 9 February 1993 (1993-02-09) claim 1 column 2, lines 13-26	1-17
A	DE 25 44 218 A (BASF AG) 21 April 1977 (1977-04-21) example 1	1-17
A	FR 2 732 330 A (RHONE POULENC CHIMIE) 4 October 1996 (1996-10-04) page 3, line 32 - page 4, line 34	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2004

Date of mailing of the international search report

19/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arnotte, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010792

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5184779	A	09-02-1993	DE 4029158 A1	19-03-1992
			CA 2051285 A1	15-03-1992
			EP 0475046 A2	18-03-1992
			JP 6136285 A	17-05-1994
			ZA 9107339 A	24-06-1992
<hr/>				
DE 2544218	A	21-04-1977	DE 2544218 A1	21-04-1977
<hr/>				
FR 2732330	A	04-10-1996	FR 2732330 A1	04-10-1996
			AT 188953 T	15-02-2000
			AU 692700 B2	11-06-1998
			AU 5337996 A	16-10-1996
			BR 9606289 A	23-09-1997
			CA 2191484 A1	03-10-1996
			CN 1152294 A , B	18-06-1997
			DE 69606255 D1	24-02-2000
			DE 69606255 T2	10-08-2000
			EP 0767758 A1	16-04-1997
			ES 2141488 T3	16-03-2000
			WO 9630302 A1	03-10-1996
			JP 3304095 B2	22-07-2002
			JP 10504011 T	14-04-1998
			KR 260328 B1	01-07-2000
			PL 317423 A1	14-04-1997
			RU 2130425 C1	20-05-1999
			TR 970245 T1	21-03-1997
			TW 391978 B	01-06-2000
			US 6146454 A	14-11-2000
			US 5958127 A	28-09-1999
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen
PCT/EP2004/010792

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B31/12 C09C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 184 779 A (MEIER KARL ET AL) 9. Februar 1993 (1993-02-09) Anspruch 1 Spalte 2, Zeilen 13-26	1-17
A	DE 25 44 218 A (BASF AG) 21. April 1977 (1977-04-21) Beispiel 1	1-17
A	FR 2 732 330 A (RHONE POULENC CHIMIE) 4. Oktober 1996 (1996-10-04) Seite 3, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 34	1-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Arnotte, E

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5184779	A	09-02-1993	DE	4029158 A1	19-03-1992
			CA	2051285 A1	15-03-1992
			EP	0475046 A2	18-03-1992
			JP	6136285 A	17-05-1994
			ZA	9107339 A	24-06-1992
<hr/>					
DE 2544218	A	21-04-1977	DE	2544218 A1	21-04-1977
<hr/>					
FR 2732330	A	04-10-1996	FR	2732330 A1	04-10-1996
			AT	188953 T	15-02-2000
			AU	692700 B2	11-06-1998
			AU	5337996 A	16-10-1996
			BR	9606289 A	23-09-1997
			CA	2191484 A1	03-10-1996
			CN	1152294 A , B	18-06-1997
			DE	69606255 D1	24-02-2000
			DE	69606255 T2	10-08-2000
			EP	0767758 A1	16-04-1997
			ES	2141488 T3	16-03-2000
			WO	9630302 A1	03-10-1996
			JP	3304095 B2	22-07-2002
			JP	10504011 T	14-04-1998
			KR	260328 B1	01-07-2000
			PL	317423 A1	14-04-1997
			RU	2130425 C1	20-05-1999
			TR	970245 T1	21-03-1997
			TW	391978 B	01-06-2000
			US	6146454 A	14-11-2000
			US	5958127 A	28-09-1999
<hr/>					